

NoFlame IS 1521

DIALOG(R)File 347:JAPIO
(c) JPO & JAPIO. All rts. reserv.

01213918

SYNTHETIC SILICA AND RESIN COMPOSITION CONTAINING IT FOR SEALING ELECTRONIC PARTS

PUB. NO.: 58-151318 [JP 58151318 A]

PUBLISHED: September 08, 1983 (19830908)

INVENTOR(s): ITO KUNIO

HABATA KIICHI

SHIOBARA TOSHIO

ICHIKAWA KESAJI

KURIYAMA OSAMU

KODAMA IEHIRO

APPLICANT(s): SHIN ETSU CHEM CO LTD [000206] (A Japanese Company or Corporation), JP (Japan)

APPL. NO.: 57-029882 [JP 8229882]

FILED: February 26, 1982 (19820226)

INTL CLASS: [3] C01B-033/18; C08L-101/00

JAPIO CLASS: 13.2 (INORGANIC CHEMISTRY -- Inorganic Compounds); 14.2 (ORGANIC CHEMISTRY -- High Polymer Molecular Compounds); 42.2 (ELECTRONICS -- Solid State Components)

JAPIO KEYWORD: R124 (CHEMISTRY -- Epoxy Resins)

JOURNAL: Section: C, Section No. 197, Vol. 07, No. 268, Pg. 160, November 30, 1983 (19831130)

ABSTRACT

PURPOSE: To obtain synthetic silica almost free from radioactive substances and suitable for use as a filler for a resin composition for sealing electronic parts, by hydrolyzing a silicon compound purified by distillation to form polysiloxane and by heat treating the polysiloxane.

CONSTITUTION: A silane compound having a hydrolyzable group such as methyltrimethoxysilane is purified by distillation and hydrolyzed to form polysiloxane. The polysiloxane is dried, oxidized under heating, and pulverized to about 0.5- 100. μ m average particle size to obtain synthetic silica containing <about 10ppb uranium and thorium. About 50-800pts.wt. said synthetic silica is blended with about 100pt.wt. synthetic resin such as epoxy resin or polyphenylene sulfide resin to form a resin composition for sealing highly integrated electronic parts such as LSI and VSLI.

⑯ 日本国特許庁 (JP)

① 特許出願公開

② 公開特許公報 (A)

昭58—151318

⑤ Int. Cl.
C 01 B 33/18
C 08 L 101/00

識別記号
厅内整理番号
7310—4G
6911—4J

④ 公開 昭和58年(1983)9月8日
発明の数 2
審査請求 未請求

(全 11 頁)

⑤ 合成シリカおよびこれを含有してなる電子部
品封止用樹脂組成物

⑥ 特 願 昭57—29882

⑦ 出 願 昭57(1982)2月26日

⑧ 発明者 伊藤邦雄
安中市磯部2丁目13番1号信越
化学工業株式会社シリコーン電
子材料技術研究所内

⑨ 発明者 幅田紀一
安中市磯部2丁目13番1号信越
化学工業株式会社シリコーン電
子材料技術研究所内

⑩ 発明者 塩原利夫

安中市磯部2丁目13番1号信越
化学工業株式会社シリコーン電
子材料技術研究所内

⑪ 発明者 市川今朝治

安中市磯部2丁目13番1号信越
化学工業株式会社シリコーン電
子材料技術研究所内

⑫ 出願人 信越化学工業株式会社

東京都千代田区大手町2丁目6
番1号

⑬ 代理人 弁理士 山本亮一

最終頁に続く

明 標 記

1. 発明の名称

合成シリカおよびこれを含有してなる電子部
品封止用樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

1. 焼留構型した加水分解し得る基を有するシラ
ン及びその誘導体であるポリシロキサン、(ポ
リ)シラチエンを加水分解して得たポリシロキサ
ンを乾燥および/または加熱酸化してなる合成
シリカ

2. 乾燥および/または加熱酸化したのち、粉碎、
分散してその平均粒子径を0.5~100μmと
してなる特許請求の範囲第1項記載の合成シリ
カ

3. ウランおよびトリウムの含有量が10ppm
以下である特許請求の範囲第1項記載の合成シリ
カ

4. 熟硬化性樹脂または熱可塑性樹脂100重量

部に、焼留構型した加水分解し得る基を有する
シラン及びその誘導体であるポリシロキサン、
(ポリ)シラチエンを加水分解して得たポリシロキサ
ンの乾燥および/または加熱酸化で得た合成シリカを50~800重量部添加してなることを
特徴とする電子部品封止用樹脂組成物

5. 熟硬化性樹脂がエポキシ樹脂、シリコーン樹
脂、エポキシ-シリコーン樹脂またはポリイミ
ド樹脂である特許請求の範囲第4項記載の組成
物

6. 热可塑性樹脂がポリフエニレンサルファイト
樹脂である特許請求の範囲第4項記載の組成物

3. 発明の詳細な説明

本発明は合成シリカ、特に電子部品封止用樹
脂組成物の充填剤として好適とされる合成シリカ、
およびこれを含有してなる電子部品封止用樹脂組
成物に関するものである。

特開昭58-151318(2)

配合という観点から平均粒子径の比較的大きい。例えば平均粒子径が $1 \sim 100 \mu$ というシリカを使用するということから、これには天然の鉱石を精製することなく粉末したもの、あるいは天然の鉱石を水洗しフッ酸処理してから $1000 \sim 1800^{\circ}\text{C}$ で焼結または溶融したのも、粉碎して得られる石英粉が使用されている。

他方、この種の樹脂組成物で封止された記憶電子については、技術の進歩と共にその集積化が進み、現在はすでにシリコン、VLSIと呼ばれる高集積化されたものになってきてているが、この高集積化電子部品を樹脂封止したものについてはこの樹脂組成物を構成するシリカ充填剤中に微量元素としているケルン、トリウムなどの放射性元素から放出されるγ線によって、この記憶電子が誤動作を起すという問題が生じ、これが近年開発された 64×16 ビットダイナミック MOS RAM の設計等にも大きな影響を与えているため、この解決が

望まれている。そのため、この対策として記憶電子の表面にあらかじめボライミド樹脂、シリコーン樹脂などを塗布してこの電子をα線の照射から保護するという方法も提案されているが、この方法にはこれらの樹脂を記憶電子の表面に一定の厚さ、一定の面積に塗布することが難しく、これにはまた記憶電子とこれらの樹脂および前記した封止用樹脂組成物の膨張係数の差からトラブルが発生しやすいという性能面での不安があり、さらにはこの樹脂塗布という工程の付加に伴なう煩雑さもあって、生産効率、経済性の面から有利なものではないとされている。

したがって、この記憶電子封止用樹脂組成物に使用するシリカ充填剤を現在市販されている各種の合成シリカ、例えば四塩化けい素を高温($1850 \sim 2000^{\circ}\text{F}$)で H_2 、 O_2 によって火炎加水分解して作った乾式シリカ、水和けい酸ソーダを塩酸で中和するか、水和けい酸ソーダを酸

で中和して得られる沈殿シリカ、アルコール共存下で中和して得られるシリカエーロゲルなどを使用することも検討されたが、これらはいずれもその平均粒子径が 1μ オーダーの微粒子で比表面積(BET法)も $50 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上であり、これはまたその内外表面に多数のシラノール基をもつものであるため、これは放射性元素を含まないよう高純度化することができたとしても、これを有機樹脂に大量に充填することができず、したがつて電子部品封止用樹脂組成物に利用することができないということが確認されている。

さらに水和けい酸ソーダを始発原料とするシリカにあつては残存するアルカリイオンを完全に除去することが不可能に近く上記したような目的には純度的にも不適当である。

即ち、電子部品封止用に好適とされる高充填可能な高純度シリカは現在のところ存在せず入手が不可能とされている。

本発明はこれらの不利を解決することのできる電子部品封止用樹脂組成物として使用することのできる合成シリカとこれを含有してなる電子部品封止用樹脂組成物に関するものであり、これは藻留精製した加水分解し得る基を有するレラン及びその誘導体であるポリシロキサン、(ポリ)レラダーンを加水分解して得たポリシロキサンを乾燥および/または加熱酸化してなる合成シリカに関する第1発明と、熱硬化性樹脂または無可塑性樹脂100重量部にこの第1発明の合成シリカを50～800重量部添加してなる電子部品封止用樹脂組成物に関する第2発明とよりなるものである。

これを説明すると、本発明者は前記した²様の放出によるソフトエラーと呼ばれている記憶素子の誤動作対策について種々検討の結果、これについては歯料として藻留などの化学工学的手段で容易に、かつ充分に精製することのできる前述したような種類のけい素化合物を使用すればこれが

示されるものを挙げることができ、具体的にはテトラクロロシラン(SiCl_4)、トリクロロシラン(HSiCl_3)、ジクロロシラン(H_2SiCl_3)、メタルトリクロロシラン(OH_3SiCl_3)、ジメチルジクロロシラン($(\text{OH}_3)_2\text{SiCl}_2$)、トリメチルクロロシラン($(\text{OH}_3)_3\text{SiCl}$)、メタルジクロロシラン(OH_3SiHOSi)、フェニルトリクロロシラン($\text{O}_2\text{H}_3\text{SiCl}_3$)、ジフェニルジクロロシラン($(\text{O}_2\text{H}_3)_2\text{SiCl}_2$)、フェニルジクロロシラン($\text{O}_2\text{H}_3\text{SiHOSi}$)、テトラメトキシシラン($\text{Si}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$)、メタルトリメトキシシラン($\text{OH}_3\text{Si}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$)、ジメチルジメトキシシラン($(\text{OH}_3)_2\text{Si}(\text{OC}_4\text{H}_9)_2$)、テトラエトキシシラン($\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$)、フェニルトリメトキシシラン($\text{O}_2\text{H}_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$)、ジメチルジエトキシシラン($(\text{OH}_3)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$)、ジフェニルジエトキシシラン($(\text{O}_2\text{H}_3)_2\text{Si}(\text{OC}_6\text{H}_5)_2$)などが例示され、これはその一種または二種以上の混合物と

り導かれる合成シリカをフラン、トライフルなどの放射性元素をほとんど含まないものとすることができるという点に注目し、このけい素化合物からの合成シリカの製造についてさらに検討を重ね、これには藻留精製したけい素化合物を加水分解してポリシロキサンとし、これを熱処理すればよいことを見出して本発明を完成させた。

本発明の第1発明の合成シリカを作るための始発材料とされるけい素化合物はその分子中に加水分解し得る基を有するレラン及びその誘導体であるポリシロキサン、(ポリ)レラダーンであつて、この加水分解し得る基としてはハロゲン原子、アルコキシ基、アルケニルオキシ基、アシロキシ基などが代表例とされるがこれらに限定されるものではない。

このレランとしては例えば式 $R'X_{4-n}$ (ここにR'は水素原子または一価炭化水素基、Xは加水分解性を有する原子もしくは基、nは0～3)で

して使用することができる。

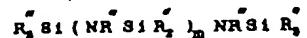
さらに該レランの誘導体であるポリシロキサンとしては、平均組成式



(ここにR'は水素原子、一価炭化水素基または四水分解し得る基、nは1.2～2.3)で示されるものをあげることができ、このポリシロキサンについては骨格の構造、直合度等にとくに制限はなく、オイル状、ゴム状あるいはワニス状のいずれであつてもよい。

このようなポリシロキサンとしては例えば式 $(\text{CH}_3\text{SiO})_m$ (ここにmは任意の数)で示された末端基がメトキシ基であるポリシロキサンをはじめとした種々のものを対象とすることができる。

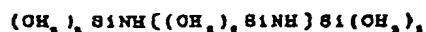
また、(ポリ)レラダーンは、式



(ここにR'は水素原子、一価炭化水素基または

加水分解し得る基、Rは0または正の整数)で示され。分子中に加水分解し得る基を1個以上有するものであることが必須とされる。

このようなポリシラランは従来公知の方法により合成することができ、具体的には



等をあげることができる。

前記したレフランは通常の方法、例えば酸性水溶液またはアルカリ性水溶液中での加水分解によって $\equiv Si-O-Si\equiv$ で示されるレロキサン構造体となり、このものは結合によりポリシロキサンとなるが、このものは粉碎および/または分散することによって各種の粒度分布をもつものとすることができます。この場合、粒度の大きなポリシロキサン粉末を得るには上記したシランを部分的に加水分解し、縮合させながら重合度を上げていく方法、

がオルガノポリシロキサンとなるので、これは加熱してその有機基を酸化切断して最終的には有機基を全く含まないシリカとすることが最もいいがこれはその加熱酸化を部分的に行なつて有機基を含んだものとしてもよい。このシランの内有用な始発原料の一つとされる $OH_2 SiO_2$ は現在のシリコーン工業において比較的の利用度の乏しいものであり、その有効利用として好適である。該シランにおけるOHは加水分解によってHOとして回収され、生成したゲル状物は洗浄によりOH分が低減されるが、さらに数100℃以上の高温で長時間熱分解してメチル基とともに容易に酸化除去される。

また、 $OH_2 SiO_2$ をアルコキシ化し(例えば $OH_2 Si(OCH_3)_2$)、OH分を除去したのち加水分解してゲル化させ、洗浄後乾燥してもよく、この場合にはメチル基を残存させて疏水性合成シリカとして利用に供することも可能である。

あるいは親水性溶媒の存在下で加水分解を行なわせればよいが、この粒径は加水分解条件、例えば加水分解温度、加水分解に使用する水の酸性度または堿基度、搅拌の強さなどによって変えることもできる。一般にこのポリシロキサンの粒径は加水分解温度の高いほど、また搅拌強度の大きいほど小さくなるが、本発明を実施する場合の加水分解温度としては-10℃以下では速度がおそく、100℃以上では沸点の低いケイ素化合物を用いた場合に気相で加水分解するものがあつて得られるポリシロキサンの粒径が細かいものになるため、これは-10℃~100℃の範囲、好みくは20~80℃の範囲とされる。

この加水分解によって得られたポリシロキサンは乾燥および/または加熱酸化したのち粉碎または分級することによって粉末状合成シリカとして取得されるが、このシランとして有機基をもつオルガノシランを使用した場合にはポリシロキサン

さらに、本発明においては、あらかじめ溶剤可溶性のポリシロキサン、(ポリ)シラランを合成し、これを加水分解してゲル化させ、ついで前記と同様の方法により乾燥、加熱酸化することによつても合成シリカを取得することができる。

このようにして得られる合成シリカはその原料が蒸留によって充分精製されているので、このシラン、トリウムなどの放射性元素の含有量が1.0 ppm以下、特に痕跡程度にまで低下されており、これはまたこれを充填剤として作成した樹脂組成物の耐湿性の劣下、アルミニウム腐食性の原因となるアルカリ金属イオン、例えばNa⁺などの含有量がきわめて低く、これは特に前記した電子部品封止用樹脂組成物を構成する充填剤として好適とされる。

前記した方法においてはその条件を選定することにより全く粉碎することなくそのまま封止用樹脂組成物に応用することができる粒径を有

することができ、したがつて粉体工程を必要とする場合の工程中にシリカが汚染されたり、純度的にも必ずしも有利でないというような不利は何らない。

なお、この用途に使用する場合、この合成シリカの平均粒径はそれが $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 以下ではこの樹脂組成物の流動性、成形性がわるくなり、 $1.00\text{ }\mu\text{m}$ 以上では成形時における成形機のゲートつまりなどが生じるおそれがあるので、これは $0.5\sim 1.00\text{ }\mu\text{m}$ の範囲とすることがよい。

本発明における第2発明としての電子部品封止用樹脂組成は、この合成シリカを熱硬化性樹脂または熱可塑性樹脂に配合することによって得られるが、この樹脂としては従来電子部品封止用として使用されているものでよく、これには例えばエポキシ樹脂、シリコーン樹脂、エポキシ-シリコン樹脂、ポリイミド樹脂などの熱硬化性樹脂、ポリエニレンサルファイド樹脂などの熱可塑性

ーが添加される場合もある。

該シリコーン樹脂の硬化は例えば特公昭43-3020号に開示されているように船化合物によるシリノール基の縮合反応を利用したり、あるいは前記した樹脂中の有機基の一部にビニル基等の不飽和基と水素原子を導入し、Pt、Pd化合物等の付加反応触媒を使用し付加反応を利用する方法等により行なわれ、さらにシリコーン樹脂とエポキシ樹脂の混合樹脂にあつては、特開昭51-118728号に開示されているようなUV放線によつて硬化を行なう方法も採用可能である。

また、このエポキシ樹脂はその1分子中に少なくとも2個のエポキシ基を有するものが使用され、これにはエピクロロヒドリンとビスフェノールAや各種のノボラック樹脂から合成されるもの、環式エポキシ樹脂、さらにはDI、BFなどのヘロゲン原子を導入したエポキシ樹脂などが例示される。また、この樹脂の硬化剤としてはジアミノリ

樹脂があげられる。

このシリコーン樹脂は例えば式 R_2SiX_2 （ここにR、Xは前記と同じ、T単位構成成分と式 R_2SiO_2 （R、Xは前記と同じ、D単位構成成分）で示されるオルガノシリランを主体とするシリラン混合物をトルエン、キシレン、アルコールあるいはアセトン等の有機溶剤との共存下で共加水分解するという常法によつて合成することができる。もちろん必要に応じてあるいはD構造を有するものであつても例えば $(CH_3)_2SiO_2$ 、 $O_2H_2SiO_2$ とか $(O_2H_2)_2SiO_2$ 、 $(OH_2)_2SiO_2$ 、 $CH_3-O_2H_2SiO_2$ 等のように2種以上のシリランを併用することもあり得る。一般に本発明においてはT単位が70%以上で官能基($\geq 81-0H$)の多い樹脂が好適である。

また、このシリコーン樹脂には、可換性付与剤として、 $+T_xD_y+$ で示されるT単位ブロックとD単位ブロックとからなるマルチブロックポリマー

フエニルメタン、ジアミノジフェニルスルファン、メテフエニレンジアミン等に代表されるアミン系硬化剤、缩水フタル酸、缩水ビロメリクト酸、缩水ベンゾフエノンナトラカルボン酸などの縮環水物系硬化剤、あるいはフェノールノボラック樹脂、ケレゾールノボラック樹脂などのように1分子中に2個以上の水酸基をもつノボラック系硬化剤などのいずれも使うことができるが、これにはイミダゾールやその誘導体、3級アミンの誘導体、ホスフィン系誘導体などの硬化促進剤を添加してもよい。

さらに、このポリイミド樹脂としては従来から電子部品の封止用に使用されているものを用いることができる。

なお、この熱可塑性樹脂としてのポリエニレンサルファイド樹脂は例えばクーリクロロベンゼンと4-メチルビロリドンとの反応によつて得られるベンゼン環を硫黄原子で連結した、熱可塑性

樹脂としては最高の耐熱性をもつものであり、このものは低透湿性、耐候性、難燃性という特性をもち、すぐれた寸法安定性をもつてるので前記したレリコーン樹脂、エポキシ樹脂と同様に電子部品封止用として有用とされるものである。

なお、上記したこれらの樹脂はそれを本発明の組成物として使用する場合、この組成物が特にヒ操の放出を防止するというものでなければならぬということから、この原因となるような不純物をできるだけ除去しておくことがよく、したがつてこれらはあらかじめ未反応单量体や加水分解性のヘロゲン、さらにはNa、Kなどのイオン性不純物が一定限界以内となるように精製したものとすることがよい。

本発明の電子部品封止用樹脂組成物は上記した有環樹脂と前記した合成シリカを配合することによって得られるが、この配合は従来公知の熱ローラ、ニーダー、スクリュー・タイプの連続混練機な

とができるが、本発明においてはアルコキシ基、特にメトキシ基が好適とされ、また水酸基も同様に好ましい基とされる。

この任意成分であるけい素化合物については、封止用樹脂組成物を構成する主成分がレリコーン-エポキシ樹脂である場合には該化合物の一方はエポキシ基がよく、それがボリエニレンサルフアイド樹脂である場合にはエポキシ基とアミノ基とのアダクトがよい。

前述したような方法により得られる合成シリカはモノアルキルジランの加水分解物であるゲルの単純な乾燥によるもの以外はいずれも表面活性に乏しく、かつ親水性を有し容易に水に溶れるのであるが、この任意成分を添加することにより、熱硬化または熱可塑性樹脂と合成シリカとの結合力が増し、さらに任意成分によって合成シリカを疎水化させる効果を付与することができる。

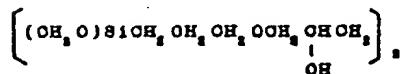
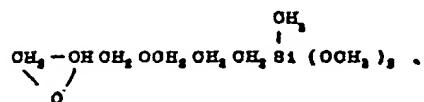
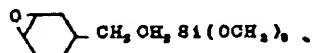
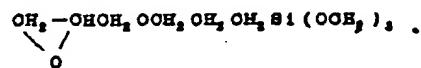
したがつて、該けい素化合物は、その分子中に

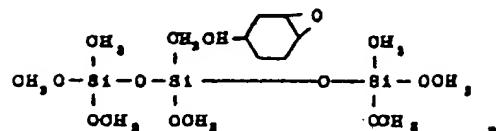
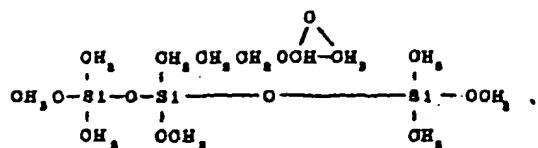
どを使用して行えばよい。この合成シリカの配合量はこの組成物の膨張係数を低くし、これに良好な熱放散性を付与するという見地からできるだけ多量とすることが、800部以上の充填はこの組成物の成形性をわるくする傾向がある。その量を劣化させるおそれがあり、その50部以下の配合ではその効果が十分に達成されないので、これは有機樹脂100部に対し合成石英粉末50～800部の範囲とすることがよい。

なお、この組成物には必要に応じ各種の添加剤、例えば1分子中にエポキシ基等の有機基と水酸基等の加水分解性の原子もしくは基とを有するけい素化合物を添加配合してもよい。この化合物は一般にカーポンファンクションナルレランまたはシリナンと称されているものである。該加水分解性の原子もしくは基としてはアルコキシ基、アレロキシ基等をはじめとし種々のものを対象とするこ

カーポンファンクションナル基以外にメチル基、エチル基、プロピル基等の有機基を有するものがコンパウンドの耐水性を改善する上からとくに好ましい。

このようなけい素化合物として下記に示すような化合物をあげることができる。





このけい素化合物は、前記した樹脂 100 部に対して 10 部以下、好みしくは 0.1 ~ 1.0 部、さらに好みしくは 0.5 ~ 3 部の範囲とされる。これはたとえ添加使用しても 0.1 部未満ではその効果を期待することが難しく、逆に 10 部以上では増強効果が得られないばかりか合成シリカの表面に吸着されない余剰成分に起因して成形性、物性に悪影響がみられるようになるからである。

触媒剤、 特開昭58-151318(7)

さらに着色剤、発色剤を添加してもよいし、これにはさらにその流動特性を損なわない範囲で各種の緩衝質充填剤、例えば還原質レリカ、還原質アルミナ、緩衝質酸化チタンの少量を加えてよいが、これらについてはその純度を充分に吟味し、放射線元素がこれらの添加によつてもたらされないようにしておくことが必要とされる。

上記した本発明の樹脂組成物は、配合後適宜の形状に成形されるが、これによる電子部品の封止は従来公知の注形成形、射出成形、圧縮成形、トランシスター成形のいずれでも行うことができ、これによれば X 線の放出によるソフトエラーの発生が全くない樹脂封止された電子部品を得ることができるという効果が与えられる。

つぎに本発明の実施例をあげるが、例中における部はいずれも重量部を示したものである。

実施例 1

(合成シリカの製造)

102 ~ 103 ℃で蒸留精製したメタルトリメトキシシラン(沸点 102 ~ 103 ℃ / 760 mmHg) $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 100 部をイオン交換水 200 部と酢酸 20 部との混合液に溶解させたのち、50 ℃で 3 時間加水分解させて塊状のメタルポリシロキサンとした。つぎにこれを粉碎して平均粒径 100 μ 以下の粉体としてからつぼに入れ、400 ℃、600 ℃、800 ℃、1000 ℃、1200 ℃で各 2 時間加熱処理したところ、このものはそのメタル基がこの酸化されてメタル基を全く含有しない白色の合成シリカが得られた(合成シリカ A)。

ついで、この合成シリカの純度をしらべたところ、このクラン、トリクムなどの含有量は痕跡程度であり、Na、K の量は数 ppm 以下、Cl イオンは 10 ppm であつた。

(封止用組成物の製造)

- 1) クレゾールノボラクタ・エポキシ樹脂 52.5 部、フェノールノボラクタ樹脂 30.4 部、クレゾールノボラクタ・癸素化エポキシ樹脂 12.5 部からなるエポキシ樹脂組成物に、上記で得た合成シリカ A 23.0 部、三酸化アンチモン 5 部、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン 5 部、カルナウバワックス 5 部、カーボンプラック 5 部および硬化促進剤としてのトリフェニルホスフィン 4.5 部を添加して熱二本ロールで十分に混練りし、粉碎して電子部品封止用樹脂組成物 - I を得た。
- 2) 有機基 / Si 原子 = 1.05、メタル基 / フェニル基 = 1.2、けい素原子に結合した水酸基が 4.5 % であるフェニルメタルポリシロキサン 100 部に、上記で得た合成シリカ A 23.0 部、触媒剤としてのステアリン酸カルシウム 0.5 部、硬化剤として炭酸鉛 0.8 部および安息

番組 1.5 部を配合し、これらを熱二本ロールで
混練りしてから粉砕して電子部品封止用樹脂組成物 - I を得た。

3) ポリエチレンサルファイド樹脂 100 部に、
上記で得た合成シリカ A 200 部と 3-グリシドキシプロピルメチシラン 5 部とを混合したのち、押出機を用いてペレット化して電子部品封止用樹脂組成物 - II を作つた。

なお、この組成物について、高化式フローメーターを用いて 10 °C で、ダイス径 1 mm × 1.0 mm、荷重 1.0 kg で見かけの溶融粘度を測定したところ、これは 500 ボイズであった。

4) 上記の電子部品封止用樹脂組成物 - I における合成シリカ A の代わりに、現在市販の電子部品封止用樹脂組成物に充填剤として使われている天然珪石を基盤して作つた溶融シリカ E D - 8 (タフモリ社製・商品名) を用いて同様に処理して電子部品封止用樹脂組成物 - III を作つ

た。

(電子部品封止用樹脂組成物の特性評価)

上記で得た電子部品封止用樹脂組成物 - I ~ III についてそのウラン、トリウム含有量、 \times 線強度、流動性、曲げ強度および体積抵抗率を測定したところ、下表のとおりの結果が得られ。組成物 - I ~ III はその \times 線強度が組成物 - IV にくらべて格段に少なく、緑色についても特に問題点のないことが確認された。

試料名	I	II	III	IV*
ウラン、トリウム含有量 (ppb)	0.6	0.5	0.6	3.0
\times 線強度 ($\text{a} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$)	0.0001 以下	0.0001 以下	0.0001 以下	0.07
スペイクル・フロー (インチ)	5.0	3.5	—	3.0
曲げ強度 (kg/cm^2)	4.4	7	8	14
体積抵抗率 (150°C) ($\Omega \cdot \text{cm}$)	1×10^{13}	1×10^{14}	1×10^{13}	1×10^{13}

*対照例

実施例 2

46 ~ 67 °C で蒸留精製したメチルトリクロロシリラン (CH_3SiCl_3) (沸点 60 ~ 67 °C / 760 mmHg) 80 部と 70 ~ 71 °C で蒸留精製したジメチルジクロロシリラン [$(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$] (沸点 70 ~ 71 °C / 760 mmHg) 20 部との混合物を、40 ~ 50 °C に加熱した 3.5 多塩酸水に 1 時間かけて滴下したのち、さらに 1 時間この温度に保つて共加水分解を行なわせた。反応終了後、これを涙過し水洗して中性化して得た比被物を乾燥したところ、平均粒子径が 100 μm 以下の粉末が得られた。

つぎに、この粉末をるつぼに入れ、450 °C、600 °C、1000 °C、1200 °C で各 2 時間烷加熱したところ、この粉末はそのメチル基が酸化されてなくなり、白色のシリカ粉末となり (合成シリカ B)，これについてその純度をくらべたところ、このもののウラン、トリウム含有量は几乎没有。

ppb であり、その Na^+ 、 K^+ イオン含有量は 8 ppm 以下、

Cl^- イオン含有量は 1.0 ppm であつた。

ついで、この合成シリカ B を実例における電子部品封止用樹脂組成物 - I において使用した合成シリカの代わりに使用し、同様に処理して半導体電子部品封止用樹脂組成物 - V を作り、これについてその物性をしらべたところ、このものは \times 線強度 0.0001 以下、スペイクル・フロー 2.8 インチ、曲げ強度 1.4 kg/cm²、体積抵抗率 $1 \times 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ の値を示した。

実施例 3

実施例 2 で得た合成シリカ粉末 20 部を、1,5-ビス (2-アミノエチルオブチル) - アトラメチルジシロキサンとベンゾフエノンテトラカルボン酸二無水物との反応生成物であるシリコン - ポリアミン環状酸体 ON - メチルビロドン樹液 (不揮発分 20 %) 500 部に混合して接着材料を作り、これでガラスフライド表面に厚さ

50±10μmの塗膜を形成させたのち、100°C, 150°C, 250°Cで各2時間充加熱し、ついで550°Cで30分間、加熱することによってこの塗膜を硬化させた。

つぎに、この硬化塗膜のクラン、トリクム含有量をしらべたところ、これは0.02ppm以下であり、その α 線放出量は $0.0001 \times 10^2 \text{ c}^2 \cdot \text{s}$ 以下であつた。

実施例4

(合成シリカの製造)

下記のような方法で4種類の合成シリカを合成した。

反応容器K、15ml塩酸水溶液を仕込み、
(CH₃SiC₄)_n Kに対して4倍量)、これに
CH₃SiCl₃をかく拌しながら徐々に滴下した。
滴下終了後60°Cで1時間かく拌を続行した。こ
こで生成したゲル状物を沪別しイオン交換した
80°Cの温水で繰り返し洗浄し弱酸性とした。つ

特開昭58-151318(9)
いでゲル状物を150°Cで乾燥し水分を除去し、
これをつばに入れ電気炉中で10時間強熱(最
終強熱温度1200°C)したところ、白色粉末状
の合成シリカが得られた(合成シリカC)。

上記と同じ反応容器K、10ml塩酸水溶液を仕
込み(混合シランKに対して3倍量)、これに
Si(OCH₃)₄とCH₃Si(OCH₃)₃とO1:1混合
物を徐々に滴下したのち、上記合成シリカCの合
成と同様に処理し、ついで6時間強熱したところ
平均粒子径が4.5μmの白色粉末状の合成シリカ
が得られた(合成シリカD)。

上記と同じ反応容器K、15%Ca(OH)₂水溶
液を仕込み(シロキサンに対して4倍量)、これ
に(CH₃SiO₃)_nで示されるポリシロキサン(末
端基は-OCH₃であり、nが3~5の混合物)を
徐々に滴下した(内部5°C以下に保持)のち、上
記合成シリカCの合成と同様に処理し、ついで
16時間強熱したところ、平均粒子径1.7μmの粉

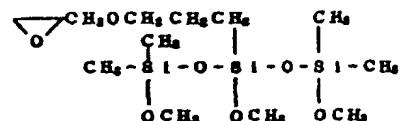
末状の合成シリカが得られた(合成シリカE)。

	合成シリカ C	合成シリカ D	合成シリカ E	市販品シリカ F
クラン含有量 (ppm)	0.11	0.09	0.15	6.50
塩素イオン 含有量 (ppm)	10	5	6	6

*对照品

(封止用組成物の製造)

クレゾールノボラックエポキシ樹脂(商品名
EOCN-102、チベガイギー社製)100部、
フェノールノボラック樹脂60部、前記で合成し
た合成シリカC~E 550部、



(エポキシ基含有シロキサン)2部、
カルナウバワックス1.2部、2-メチルイミダゾ
ール1.2部からなる配合物を加熱ロールにて10

分間混練後シート状でとり出し、ついで粉砕し封
止用組成物を調製した。

他方、比較の目的で合成シリカの代わりに市販
品シリカ(天然珪石を焙燒したもの)を同量使用
し、またエポキシ基含有シロキサンの代わりに3
-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン(商
品名KBM-403、信越化学社製)を同量使用し
たほかは前記と同じ組成からなるものを同様に処
理し封止用組成物を得た。

上記で得た封止用組成物について、トランスペ
アーティ成形機を使用し175°Cで2分間を要して成
形後180°Cで4hrポストキュアを行つた。

ここで得た成形品についての強度および体積
抵抗率を調べたところ、下記の表に示すような結果
が得られた。

試料名	V (合成シリカ C使用)	W (合成シリカ D使用)	X (合成シリカ E使用)	Y*
「強度 ($\sigma \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$)」	0.0001 以下	0.0001 以下	0.0001 以下	0.06
体積 抵抗率 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	初期	8×10^{14}	6×10^{14}	2×10^{14}
	PCT 24hr後	5×10^{14}	7×10^{14}	2×10^{14}

*対照例

PCT: 120°C, 2 kg/cm², 水蒸気中 C 24

時間放置

第1頁の続き

⑦発明者 栗山収

安中市磯部2丁目13番1号信越
化学工業株式会社シリコーン電
子材料技術研究所内

⑧発明者 小玉家弘

安中市磯部2丁目13番1号信越
化学工業株式会社シリコーン電
子材料技術研究所内

手続補正書

3.30

昭和57年 月

特許庁長官 島田春樹 教

1. 事件の表示

昭和57年特許第29882号

2. 発明の名称

合成シリカおよびこれを含有してなる電子部品封止用
樹脂組成物

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

名称 (206) 信越化学工業株式会社

4. 代理人

住所 T 103 東京都中央区日本橋本町4丁目9番地
大井ビル (電話東京 03-5614-0131)

氏名 高畠吉山 本亮一

5. 日付

6. 補正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」

7. 補正の内容

1) 第18頁下から2行の「N-メチルビロラドン」
を「硬化ソーダ」と補正する。2) 第21頁8行の「...である場合にはエポキシ
基と...」を「...である場合にはアミノ基ある
いはエポキシ基と...」と補正する。3) 第28頁の表の1~3行の記載を下記のように
補正する。

「

試料名	I	II	III	IV*
ウラン、トリウム 含有量 (ppb)	0.6	0.5	0.6	50
「強度 ($\sigma \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$)」	0.0005 以下	0.0005 以下	0.0005 以下	0.05

4) 第33頁の表中、市販品シリカ*の列でウラン含
有量 (ppb) の行の「650」を「66」に補正す
る。

5) 第35頁の表の2行の記載を下記のように補正す

α線強度 ($\alpha \sim \text{cm}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$)	0.0005 以下	0.0005 以下	0.0005 以下	0.06

以上